

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-285276

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C22C 33/02  
 B22F 3/00  
 B22F 3/02  
 C22C 38/00  
 H01F 1/053  
 H01F 1/08  
 H01F 41/02

(21)Application number : 2001-087146

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001

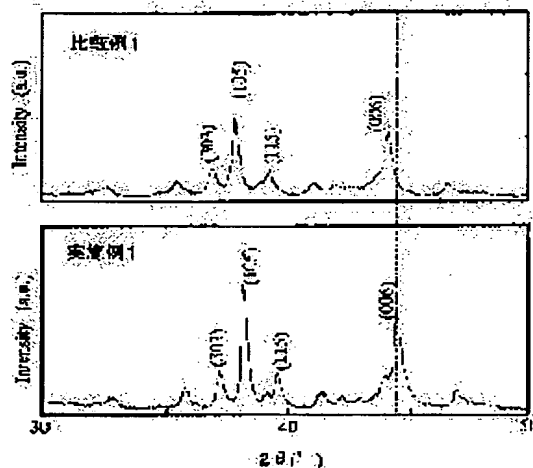
(72)Inventor : TOKORO HISATO

## (54) R-T-B-C BASED SINTERED MAGNET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high performance R-T-B-C based sintered magnet (wherein R is at least one rare earth element; and T is Fe, or Fe and Co), and a production method therefor.

**SOLUTION:** An R-T-B-C based alloy having the main componential composition of, by weight, 28 to 33% R (wherein R is at least one rare earth element) and 0.9 to 1.1% B+C (wherein the content of B is 0.6 to 0.9%, and the content of C is 0.15 to 0.3) and the balance T (wherein T is Fe, or Fe and Co) and having a main phase consisting of an R<sub>2</sub>T<sub>14</sub> (B, C) phase is pulverized. The obtained fine powder is recovered into a nonoxidizing solution consisting of oil such as mineral oil and at least one kind of lubricant selected from the monovalent alcohol ester of a polybasic acid, the fatty acid ester of polyhydric alcohol, and their derivatives, and is then subjected to forming, degreasing, sintering, and heat treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-285276

(P2002-285276A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 2 C 33/02	1 0 3	C 2 2 C 33/02	H 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/00		B 2 2 F 3/00	1 0 3 A 5 E 0 4 0
3/02		3/02	F 5 E 0 6 2
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	L
			3 0 3 D

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-87146(P2001-87146)

(22)出願日 平成13年3月26日(2001.3.26)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72)発明者 所 久人

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式

会社先端エレクトロニクス研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BB04 BC13 BD01

CA04 CA07 DA03 DA11 KA46

5E040 AA04 AA19 BD01 CA01 HB03

HB06 HB11 NN01 NN06

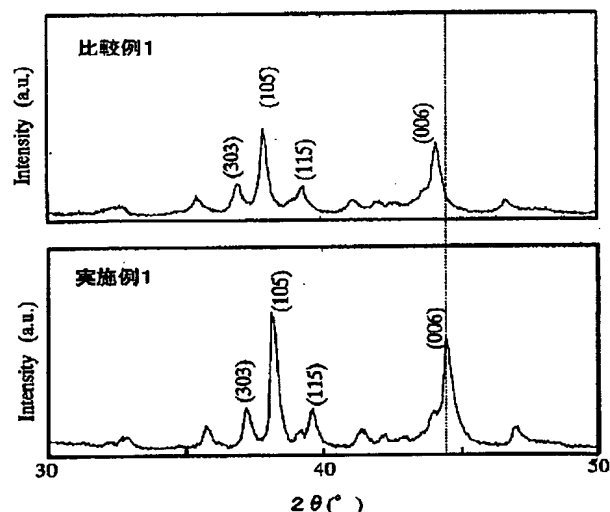
5E062 CC03 CD04 CE04 CF02 CG02

(54)【発明の名称】 R-T-B-C系焼結磁石及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高性能R-T-B-C系焼結磁石(但しRは希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe、又はFe及びCoである)及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 重量%でR(但しRは希土類元素の少なくとも1種である):28~33%、B+C:0.9~1.1% (但しB:0.6~0.9%であり、C:0.15~0.3%である)、及び残部:T(但しTはFe、又はFe及びCoである)の主要成分組成を有し、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>(B、C)相を主相とするR-T-B-C系合金を微粉砕し、得られた微粉を鉱油等の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収し、次いで成形、脱油、焼結、熱処理することを特徴とするR-T-B-C系焼結磁石の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも1種である）：28～33%、B+C：0.9～1.1%

（但しB：0.6～0.9%であり、C：0.15～0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}$ （B、C）

相を主相とするR-T-B-C系合金を非酸化性雰囲気中で平均粒径1～10 $\mu$ mに微粉砕し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリー化し、次いで前記スラリーを成形し、得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理することを特徴とするR-T-B-C系統結磁石の製造方法。

【請求項2】 鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤との混合比率が99.7～99.99重量部：0.3～0.01重量部である請求項1に記載のR-T-B-C系統結磁石の製造方法。

【請求項3】 重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも1種である）：28～33%、B+C：0.9～1.1%

（但しB：0.6～0.9%であり、C：0.15～0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有する合金溶湯をストリップキャスト法により凝固し、 $R_2T_{14}$ （B、C）主相及びRリッチ相から実質的になるとともに前記主相の短軸方向の平均結晶粒径が3～20 $\mu$ mである板厚0.05～3mmのR-T-B-C系合金を得、次にこの合金を粗粉化し、次いで非酸化性雰囲気中で平均粒径1～10 $\mu$ mに微粉砕し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリー化し、次いで前記スラリーを成形し、得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理することを特徴とするR-T-B-C系統結磁石の製造方法。

【請求項4】 鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤との混合比率が99.7～99.99重量部：0.3～0.01重量部である請求項3に記載のR-T-B-C系統結磁石の製造方法。

【請求項5】 ストリップキャスト法により凝固して得られたR-T-B-C系合金を800～1100℃で熱処理し、次いで粗粉化する請求項3又は4に記載のR-T-B-C系統結磁石の製造方法。

【請求項6】 重量%でR（但しRは希土類元素の少な

くとも1種である）：28～33%、B+C：0.9～1.1%（但しB：0.6～0.9%であり、C：0.15～0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}$ （B、C）相を主相とすることを特徴とするR-T-B-C系統結磁石。

【請求項7】  $R_2T_{14}$ （B、C）主相の格子定数比：c/a（ただし、cは正方晶の一軸異方性方向の格子定数であり、aは残りの2辺の格子定数である）が1.375～1.385である請求項6に記載のR-T-B-C系統結磁石。

【請求項8】 重量%でR：28～33%、B+C：0.9～1.1%（但しB：0.6～0.9%であり、C：0.15～0.3%である）、M：0.01～0.3%（但しMはCu、Al、Ga、Nb及びMnからなる群から選択される少なくとも1種である）及び残部：T（但しTはFe及びCoであり、Co：0.5～5%である）の主要成分組成を有する請求項6又は7に記載のR-T-B-C系統結磁石。

【請求項9】 重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも1種である）：28～32%、B+C：0.9～1.1%（但しB：0.6～0.9%であり、C：0.15～0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}$ （B、C）主相の格子定数比：c/a（ただし、cは正方晶の一軸異方性方向の格子定数であり、aは残りの2辺の格子定数である）が1.375～1.385であるR-T-B-C系統結磁石であって、前記R-T-B-C系統結磁石の単位重量あたりの含有酸素量が0.3重量%以下であり、かつ焼結体密度が7.56Mg/m<sup>3</sup>以上であることを特徴とするR-T-B-C系統結磁石。

【請求項10】 重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも2種であってNd及びDyを必須に含み、Dy含有量が0.3～15%である）：28～32%、B+C：0.9～1.1%（但しB：0.6～0.9%であり、C：0.15～0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}$ （B、C）主相の格子定数比：c/a（但しcは正方晶の一軸異方性方向の格子定数であり、aは残りの2辺の格子定数である）が1.375～1.385であるR-T-B-C系統結磁石であって、前記希土類焼結磁石の単位重量あたりの含有酸素量が0.3重量%以下であり、かつ焼結体密度が7.60Mg/m<sup>3</sup>以上であることを特徴とするR-T-B-C系統結磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、R-T-B-C系合金（但しRは希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe、又はFe及びCoである）からなる焼結磁石及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Nd-Fe-B系焼結磁石は、所定組成のNd-Fe-B系合金を粗粉碎し、次いでN<sub>2</sub>等の不活性ガス中で微粉碎し、得られた平均粒径1~10 $\mu$ mの微粉末を磁場中成形し、焼結し、熱処理することにより製造され、各種磁石応用製品分野で多用されている。

【0003】Nd-Fe-B系焼結磁石の磁気特性を高めるために、一般的に不可避免の不純物元素であるCの含有量は極低いことがよいとされている。特許第2731337号公報には、Nd-Fe-B系焼結磁石用原料微粉末と鉱油又は合成油とを混合してスラリー化し、次いで湿式成形し、得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理する高性能Nd-Fe-B系焼結磁石の製造方法が開示されている。この方法によると従来に比べて酸素含有量が顕著に低減されるとともに焼結性が向上し、高い残留磁束密度Br、高い最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>、及び高い固有保磁力iH<sub>c</sub>を有するNd-Fe-B系焼結磁石を製造することができる。これらの高い磁気特性は、成形体中に上記油分が極力残留しないように焼結の前に脱油(脱C)処理を行い、最終的に得られるNd-Fe-B系焼結磁石のC含有量を0.1重量%以下に低減することによって達成されている。

【0004】特開平9-17677号公報は、R(但しRはYを含む希土類元素の少なくとも1種である)12~18原子%、B+C=6~10原子%(但しB:2~6原子%、C:4~8原子%である)、残部Fe(但しFeの1部をCo、Niの1種又は2種にて置換できる)及び不可避免の不純物からなる合金溶湯を、ストリップキャスティング法にて板厚0.03~10mmの薄板で、リッチ相が10 $\mu$ m以下に微細に分離した組織を有する鑄片に鑄造後、該鑄片を粗粉碎して得た平均粒度10~500 $\mu$ mの粗粉碎粉に液状潤滑剤又は固状潤滑剤を0.02~5.0重量%添加混合して微粉碎し、得られた平均粒径1~10 $\mu$ mの微粉末をモールド内に充填密度1.4~3.5Mg/m<sup>3</sup>に充填し、瞬間的に795.8kA/m(10kOe)以上のパルス磁場をかけて配向後、成形、焼結、時効処理することにより耐食性のすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料を製造する方法を開示している。しかし、この永久磁石材料はC:4~8原子%という高C含有量の点で本発明の焼結磁石とは組成が異なる。具体例を挙げれば、特開平9-17677号公報の表1の組成1の永久磁石はNd:12.8原子%、Dy:1.5原子%、Co:10原子%、B:3.2原子%、C:4.4原子%、及びFe:68.1原子%(Nd:28.2重量%、Dy:3.7重量%、Co:9.0重量%、B:0.5重量%、C:0.8重量%、及びFe:57.9重量%)の組成を有している。又本発明者らの検討から、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>(B、C)主相は酸化されやすく、もって酸化によりR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>(B、C)主相比率が低下し、室温において安定して350.1kJ/m<sup>3</sup>(44MG0e)以上の(BH)<sub>max</sub>でかつ1.1MA/m(14kOe)以上のiH<sub>c</sub>を得られないことがわかった。

【0005】特許第2739502号公報は、R-Fe-B-C系合金磁石(但しRはYを含む希土類元素の少なくとも1種である)において、該合金の磁性結晶粒の各々が耐酸化性保護膜で覆われており、この耐酸化性保護膜は該磁性結晶粒を構成している合金元素の実質上全てを含みかつその0.1~16原子%がCである耐酸化性の優れたものを開示している。しかし、本発明の焼結磁石と比較し、この公報の各実施例のR-Fe-B-C系合金磁石は高R-低B-高C組成であつたり、又は低R-低B-高C組成のものである。具体例を挙げれば、特許第2739502号公報の実施例1の磁石組成はNd:18原子%、Fe:71原子%、B:1原子%、及びC:10原子%(Nd:38.8重量%、Fe:59.3重量%、B:0.1重量%、及びC:1.8重量%)であり、実施例11の磁石組成はNd:10原子%、Fe:79原子%、B:1原子%、及びC:10原子%(Nd:24.1重量%、Fe:73.7重量%、B:0.2重量%、及びC:2.0重量%)である。さらに得られている磁気特性は非常に低く、又本発明者らの検討から、これらの組成を選択した場合、室温において350.1kJ/m<sup>3</sup>(44MG0e)以上の(BH)<sub>max</sub>で、かつ1.1MA/m(14kOe)以上のiH<sub>c</sub>を得られないことがわかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明が解決しようとする課題は、主要成分として所定量のCを含有した高C含有型であっても高い磁気特性を有するR-T-B-C系焼結磁石(但しRは希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe、又はFe及びCoである)及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明のR-T-B-C系焼結磁石の製造方法は、重量%でR(但しRは希土類元素の少なくとも1種である):28~33%、B+C:0.9~1.1%(但しB:0.6~0.9%であり、C:0.15~0.3%である)、及び残部:T(但しTはFe、又はFe及びCoである)の主要成分組成を有し、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>(B、C)相を主相とするR-T-B-C系合金を非酸化性雰囲気中で平均粒径1~10 $\mu$ mに微粉碎し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリー化し、次いで前記スラリーを成形し、得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理することの特徴とする。本発明のR-T-B-C系焼結磁石の製造に際し、Cの添加時期は合金の溶解段階か、あるいは溶解以前の段階(溶解用原料中にあるからじめ所定量のCを含有させておく)とする必要がある。この理由は不可避免の不純物レベルのCを含有するR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相を主相とするR-T-B系合金を溶製後、例えばカーボンブラック等の形で粗粉碎時又は微粉碎時

に所定量のCを添加し、次いで磁場中成形し、焼結し、熱処理してなる焼結磁石では、粗粉碎時又は微粉碎時に添加したCが $R_2T_{14}B$ 主相中へほとんどとり込まれず、Rリッチ相中にCが濃縮される傾向が顕著であり、 $R_2T_{14}(B, C)$ 相による磁気特性の向上効果を期待できないからである。

【0008】又本発明のR-T-B-C系焼結磁石の製造方法は、重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも1種である）：28~33%、B+C：0.9~1.1%（但しB：0.6~0.9%であり、C：0.15~0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有する合金溶湯をストリップキャスト法により凝固し、 $R_2T_{14}(B, C)$ 主相及びRリッチ相から実質的になるとともに前記主相の短軸方向の平均結晶粒径が3~20 $\mu m$ である板厚0.05~3mmのR-T-B-C系合金を得、次にこの合金を粗粉化し、次いで非酸化性雰囲気中で平均粒径1~10 $\mu m$ に微粉碎し、得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリー化し、次いで前記スラリーを成形し、得られた成形体を脱油し、焼結し、熱処理することを特徴とする。

【0009】本発明のR-T-B-C系焼結磁石の製造方法において、鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも1種の油と、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも1種の潤滑剤との混合比率を99.7~99.99重量部：0.3~0.01重量部とすると成形体の配向度が向上するので好ましく、もってBr及び(BH)maxが向上する。混合比率が前記特定範囲を外れると成形体の配向度向上効果を得られなかったり、あるいは粒界相に納入されるC量が増大してRが希土類炭化物を形成し、焼結不良を招来する。

【0010】本発明のR-T-B-C系焼結磁石の製造方法において、ストリップキャストして得られたR-T-B-C系合金を実質的な真空中あるいは不活性ガス雰囲気中において800~1100℃で熱処理し、次いで粗粉化し、微粉碎すると粒径分布のシャープな微粉になり、もって最終的に得られるR-T-B-C系焼結磁石のBr、(BH)max及び減磁曲線の角形性を向上することができる。

【0011】本発明のR-T-B-C系焼結磁石は、重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも1種である）：28~33%、B+C：0.9~1.1%（但しB：0.6~0.9%であり、C：0.15~0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}(B, C)$ 相を主相とすることを特徴とする。本発明のR-T-B-C系焼結磁石にお

いて、 $R_2T_{14}(B, C)$ 主相の格子定数比： $c/a = 1.375 \sim 1.385$ （ただし、 $c$ は正方晶の一軸異方性方向の格子定数であり、 $a$ は残りの2辺の格子定数である）のときに高いBr及び(BH)maxを得られる。又本発明のR-T-B-C系焼結磁石において、重量%でR：28~33%、B+C：0.9~1.1%（但しB：0.6~0.9%であり、C：0.15~0.3%である）、M：0.01~0.3%（但しMはCu, Al, Ga, Nb及びMnからなる群から選択される少なくとも1種である）及び残部：T（但しTはFe及びCoであり、Co：0.5~5%である）の主要成分組成を選択すると磁気特性や、耐食性を向上できるので好ましい。

【0012】又本発明のR-T-B-C系焼結磁石は、重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも1種である）：28~32%、B+C：0.9~1.1%（但しB：0.6~0.9%であり、C：0.15~0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}(B, C)$ 主相の格子定数比： $c/a$ （ただし、 $c$ は正方晶の一軸異方性方向の格子定数であり、 $a$ は残りの2辺の格子定数である）が1.375~1.385であるR-T-B-C系焼結磁石であって、前記R-T-B-C系焼結磁石の単位重量あたりの含有酸素量が0.3重量%以下であり、かつ焼結体密度が7.56Mg/m<sup>3</sup>以上であることを特徴とする。

【0013】又本発明のR-T-B-C系焼結磁石は、重量%でR（但しRは希土類元素の少なくとも2種であってNd及びDyを必須に含み、Dy含有量が0.3~15%である）：28~32%、B+C：0.9~1.1%（但しB：0.6~0.9%であり、C：0.15~0.3%である）、及び残部：T（但しTはFe、又はFe及びCoである）の主要成分組成を有し、 $R_2T_{14}(B, C)$ 主相の格子定数比： $c/a$ （但し $c$ は正方晶の一軸異方性方向の格子定数であり、 $a$ は残りの2辺の格子定数である）が1.375~1.385であるR-T-B-C系焼結磁石であって、前記希土類焼結磁石の単位重量あたりに含有される酸素量が0.3重量%以下であり、かつ焼結体密度が7.60Mg/m<sup>3</sup>以上であることを特徴とする。

【0014】本発明のR-T-B-C系焼結磁石において、R成分の酸化物化及び炭化物化を抑制してR成分に富んだ粒界相を確保し、 $R_2T_{14}(B, C)$ 主相比率を極力高め、もってBr、(BH)max及びiHcを高めるために、含有酸素量を0.2重量%以下にするのがより好ましく、0.18重量%以下にするのがさらに好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のR-T-B-C系焼結磁石の組成限定理由を以下に説明する。以下単に%と記すのは重量%を意味するものとする。

【0016】R量は28~33%が好ましい。良好な耐食性を具備し、(BH)maxを高めるために、R量は28~32%がより好ましく、28~31%が特に好ましい。R量が28%未

満では実用に耐える  $iH_c$  を得られず、33%超では  $Br$ 、 $(BH)_{max}$  の低下が顕著になる。不可避的  $R$  成分を除いて、 $R = Nd + Dy$ 、 $Nd + Dy + Pr$ 、 $Nd + Pr$ 、又は  $Pr + Dy$  の場合の実用性が高い。実用に耐える保磁力（耐熱性）を付与するために、 $Dy$  含有量は 0.3~10% が好ましく、0.5~8% にするのがより好ましい。 $Dy$  含有量が 0.3% 未満では保磁力の向上効果を得られず、10% 超では  $Br$ 、 $(BH)_{max}$  が大きく低下する。

【0017】 $B$  及び  $C$  は必須元素であり、 $(B+C)$  量は 0.9~1.1% が好ましく、0.95~1.1% がより好ましい。 $B$  量は 0.6~0.9% が好ましく、0.65~0.85% がより好ましい。 $C$  量は 0.15~0.3% が好ましく、0.18~0.28% がより好ましい。 $B$  量が 0.6% 未満ではたとえ  $C$  量が上記特定含有量範囲内でも  $R_2Fe_{17}$  金属間化合物の生成を伴い、 $Br$  及び  $iH_c$  が大きく低下する。又  $B$  量が 0.9% 超では  $C$  が主相中にほとんど入る余地がなくなり、粒界相に不純物として濃縮されるので  $Br$  及び  $iH_c$  が大きく低下する。 $C$  量が 0.15% 未満では  $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 相の生成量が過少なので  $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 相による磁気特性向上効果を事実上得られず、0.3% 超では粒界相に  $C$  が濃縮され、焼結不良を招来するとともに磁気特性が急激に低下する。即ち、上記特定 ( $B+C$ ) 量範囲のときに  $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 相が主相として生成し、もって従来の高  $C$  含有型  $Nd-Fe-B$  焼結磁石では得られなかった高い磁気特性を得ることができる。

【0018】 $Cu$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $Nb$  及び  $Mn$  からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素  $M$  を 0.01~0.3% 含有することにより磁気特性や、耐食性を高めることができる。 $Al$  を 0.01~0.3% 含有することにより  $iH_c$  が向上し、耐食性が改善される。しかし、 $Al$  含有量が 0.3% 超では  $Br$  の低下が顕著になり、0.01% 未満では  $iH_c$  及び耐食性を高める効果を得られない。より好ましい  $Al$  含有量は 0.05~0.3% である。 $Ga$  を 0.01~0.3% 含有することにより  $iH_c$  が顕著に向上するが、 $Ga$  含有量が 0.3% 超では  $Br$  の低下が大きくなり、0.01% 未満では  $iH_c$  を高める効果を得られない。より好ましい  $Ga$  含有量は 0.05~0.3% である。 $Cu$  を 0.01~0.3% 含有することにより耐食性及び  $iH_c$  が向上するが、 $Cu$  含有量が 0.3% 超では  $Br$  の低下が顕著になり、0.01% 未満では耐食性及び  $iH_c$  を高める効果を得られない。より好ましい  $Cu$  含有量は 0.05~0.3% である。

【0019】 $Co$  を 0.5~5% 含有することにより耐食性が向上し、キュリー点が上昇し、もって耐熱性が向上する。しかし  $Co$  含有量が 5% 超では磁気特性に有害な  $Fe-Co$  相が生成し、 $Br$  及び  $iH_c$  が大きく低下する。又  $Co$  含有量が 0.5% 未満では耐食性及び耐熱性を向上する効果を得られない。又  $Co$  を 0.5~5% 及び  $Cu$  を 0.01~0.3% 含有するときに 1.1MA/m (14kOe) 以上の室温の  $iH_c$  を得られる第 2 次熱処理温度の許容範囲が広がる効果を得られ、特に好ましい。

【0020】不可避に含まれる酸素量は 0.3% 以下が好ましく、0.2% 以下がより好ましく、0.18% 以下が特に好ましい。酸素含有量を 0.3% 以下に低減することにより  $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 主相比率が高まり、焼結体密度を略理論密度まで高めることができる結果、室温において 350.1kJ/m<sup>3</sup> (44MG0e) 以上の  $(BH)_{max}$  で、かつ 1.1MA/m (14kOe) 以上の  $iH_c$  を安定して得ることができる。焼結体密度は例えば  $Nd-Pr-T-B-C$  系焼結磁石で 7.56Mg/m<sup>3</sup> 以上になり、 $Nd-Dy-T-B-C$  系焼結磁石で 7.60Mg/m<sup>3</sup> 以上になる。又良好な耐食性及び高い磁気特性を具備するために、不可避に含まれる窒素量を 0.15% 以下にするのが好ましく、0.002~0.15% にするのがより好ましい。窒素量が 0.15% を超えると  $Br$  の低下が顕著になる。

【0021】本発明の  $R-T-B-C$  系焼結磁石は例えば以下のようにして製造できる。まず、所定組成に調整した  $R-T-B-C$  系合金溶湯を単ロール法又は双ロール法によりストリップキャストし、板厚：0.05~3mm の薄板でかつ  $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 主相と微細な  $R$  リッチ相とから実質的になる  $R-T-B-C$  系合金を得る。この合金中の  $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 主相の短軸方向の平均結晶粒径は 3~20 $\mu$ m 程度であり、 $\alpha Fe$  のない組織であり、もって高い磁気特性の  $R-T-B-C$  系焼結磁石を得ることができる。必要に応じて前記薄板合金を不活性ガス雰囲気中で 800~1100℃×0.5~10 時間加熱する熱処理を行うことが好ましい。この熱処理により、微粉砕粉の粒径分布がシャープになり、 $Br$  及び  $(BH)_{max}$  を高めることができる。なお、熱処理条件が 800℃×0.5 時間未満では熱処理の効果が認められず、1100℃×10 時間超では酸化による組成ずれ等の問題を生じる。前記薄板状  $R-T-B-C$  系合金中の  $C$  は主相中に取り込まれている。これは  $R-T-B-C$  系合金の溶解温度から室温に冷却されるまでの過程で  $R_2T_{14}C$  が安定に形成する 800℃~1100℃ の温度領域を経て、 $C$  が  $R_2T_{14}B$  相中に取り込まれるからである。即ち  $R_2T_{14}B$  の化学量論組成対比で  $B$  がやや不足している組成に調整した  $R-T-B$  系合金溶湯中に適量の  $C$  を存在させると、 $R_2T_{14}$  ( $B$ 、 $C$ ) 相が生成され、高い磁気特性を発現すると考えられる。次に、前記薄板状  $R-T-B-C$  系合金に水素を吸蔵させて自然崩壊させ、次いで脱水素処理を行った後これを粗粉化する。次いで微粉砕する。微粉砕は不活性ガスを粉砕媒体とするジェットミルにより、例えば酸素濃度が 0.1 体積% 未満、より好ましくは 0.01 体積% 以下の不活性ガス雰囲気中で平均粒径 1~10 $\mu$ m に微粉砕する。こうして得られた微粉を鉱油、合成油及び植物油から選択される少なくとも 1 種の油と、多塩基酸の 1 価アルコールエステル、多価アルコールの脂肪酸エステル及びそれらの誘導体から選択される少なくとも 1 種の潤滑剤とからなる非酸化性液中に回収してスラリー化する。次いで前記スラリーを磁場中成形し、得られ

た成形体を脱油し、焼結し、熱処理する。前記微粉の平均粒径は1~10 $\mu$ mが好ましく、3~6 $\mu$ mがより好ましい。平均粒径が1 $\mu$ m未満では粉碎効率が大きく低下し、10 $\mu$ m超ではiHc及びBrの低下が顕著になる。成形体の酸化による磁気特性の劣化を阻止するために、成形直後から脱油までの間前記油中で成形体を保存するのが望ましい。成形体を室温から焼結温度まで急激に昇温すると成形体の内部温度が急激に上昇し、成形体に残留する油と成形体を構成する希土類元素とが反応して希土類炭化物を生成し磁気特性が劣化する。この対策として、温度100~500℃、真空度13.3Pa (10<sup>-1</sup> Torr) 以下で30分間以上加熱する脱油処理を施すことが望ましい。脱油処理により成形体中の油が十分に除去される。なお、脱油処理の加熱温度は100~500℃であれば1点である必要はなく2点以上でもよい。また13.3Pa (10<sup>-1</sup> Torr) 以下で室温から500℃までの昇温速度を10℃/分以下、より好ましくは5℃/分以下とする脱油処理を施すことによっても脱油を効率よく行うことができる。鉱油、合成油又は植物油として、脱油及び成形性の点から、分留点が350℃以下のものがよい。又室温の動粘度が10cSt以下のものがよく、5cSt以下のものがさらに好ましい。

【0022】本発明のR-T-B-C系焼結磁石に対し、CuK $\alpha$ 線を線源として2 $\theta$ / $\theta$ 法により2 $\theta$ =30~50°の範囲でX線回折すると、(105)面と(006)面からの強いX線回折ピークを得られる。これら2本のX線回折ピーク位置(2 $\theta$ )から求めた面間隔d (d=X線波長/(2sine))と面指数とを式(1)に代入し、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相(正方晶)の格子定数aとcを求めることができる。

$$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2 \quad (1)$$

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。

(実施例1) 重量%で、Nd:23.90%, Pr:6.60%, B:0.80%, C:0.18%, Co:2.00%, Ga:0.10%, Cu:0.10%及び残部:Feの主要成分組成を有し、板厚約0.3mm、短軸方向の平均結晶粒径が3 $\mu$ mのストリップキャスト合金を粗粉化し、次いで酸素濃度約1ppm(体積比)に調整した窒素ガス雰囲気中でジェットミル微粉碎した。得られた平均粒径4.0 $\mu$ mの微粉をこの窒素ガス雰囲気中で大気に触れることなく鉱油(出光興産(株)製、商品名:出光スーパーゾルPA-30)中に回収しスラリー化した。平均粒径はSympatec社製レーザー回折型粒径分布測定装置(商品名:ヘロス・ロードス)により測定した。次にスラリーに所定量のオレイン酸メチルを添加し、攪拌機により混合した。スラ

リーの配合内訳は、前記微粉:70重量部、鉱油:29.9重量部、オレイン酸メチル:0.10重量部とした。次にスラリーを圧縮成形用金型のキャビティに注入し、次いで配向磁場強度:1.0MA/m (13kOe)、及び成形圧力:98MPa (1.0ton/cm<sup>2</sup>)の条件で横磁場圧縮成形し、15mm×25mm×10mmの直方体状成形体を得た。次に、成形体を真空度約66.5Pa (5×10<sup>-1</sup> Torr)、200℃の条件で3時間加熱して脱油し、次いで同雰囲気中で1050℃まで昇温し、次いで1050℃で2時間焼結し、その後室温まで冷却した。次に焼結体をアルゴン雰囲気中で900℃で2時間加熱し、次いで室温まで急冷する第1次熱処理を行った。次にアルゴン雰囲気中で500℃で1時間加熱し、次いで室温まで冷却する第2次熱処理を行い本発明の焼結磁石を得た。得られた焼結磁石の組成分析結果を表1に示す。又得られた焼結磁石を10mm角に加工し、密度を測定した後、室温(20℃)の磁気特性を測定した結果を表2に示す。又得られた焼結磁石を7mm角に加工し、室温(20℃)において11.9MA/m (150kOe)のパルス磁場を印加し、磁化測定を行った。この測定によりBr及び磁化の最大値(4 $\pi$ I)<sub>max</sub>を求め、算出したB<sub>r</sub>/(4 $\pi$ I)<sub>max</sub>=97.2%であった。又得られた焼結磁石に対し、以下の要領でX線回折(線源:CuK $\alpha$ 線)を行った。異方性付与方向に垂直な面が測定面となるように得られた焼結磁石をセットし、2 $\theta$ / $\theta$ 法により2 $\theta$ =30~50°を走査した。結果を図1に示す。いずれもNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と同様のX線回折パターンのみが認められた。後述する比較例1のX線回折パターン(図1中)との対比から、実施例1の焼結磁石の(006)面のX線回折ピークが高角度側にシフトしていることがわかる。これは添加したCが主相中に存在していることを示す証拠であり、図1中の回折パターンは(Nd, Pr)<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>(B, C)相を表している。(006)面と(105)面の回折ピーク位置より求めた格子定数c、a及びc/aを表3に示す。又得られた焼結磁石をパーミアンス係数P<sub>c</sub>=2.0;縦8.3mm×横7.0mm×長さ5.9mm(長さ方向が磁化方向)の直方体状に加工し、熱減磁率測定用試料とした。この試料の磁化方向に4.1MA/m (52kOe)の磁場を印加して着磁後、室温(25℃)で着磁方向のフラックス量( $\Phi$ 1)を測定した。次いで試料を恒温槽に入れ、120℃で1時間加熱後、室温(25℃)まで冷却し、フラックス量( $\Phi$ 2)を測定した。 $\Phi$ 1及び $\Phi$ 2より、式(2)により算出した熱減磁率を図2に示す。図2より熱減磁率が非常に小さく、耐熱性に富むことがわかる。

$$(\Phi 1 - \Phi 2) \div \Phi 1 \times 100 (\%) \quad (2)$$

【0024】

【表1】



	Nd (%)	Pr (%)	B (%)	C (%)	Co (%)	Ga (%)	Cu (%)	Fe (%)	O (%)
実施例1	23.70	6.50	0.80	0.18	1.98	0.08	0.10	残部	0.12
比較例1	23.72	6.48	0.93	0.07	2.00	0.08	0.09	残部	0.13
比較例2	23.70	6.49	0.80	0.07	1.99	0.08	0.10	残部	0.12
比較例3	23.71	6.50	0.45	0.50	2.00	0.08	0.10	残部	0.15

【0025】

【表2】

	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> ) (MGOe)	Br (T) (kG)	iHc (MA/m) (kOe)	密度 (Mg/m <sup>3</sup> )
実施例1	384 48.2	1.42 14.2	1.16 14.4	7.59
比較例1	380 47.7	1.42 14.2	1.10 13.9	7.52
比較例2	325 40.8	1.39 13.9	0.67 8.5	7.58
比較例3	330 41.6	1.38 13.8	0.64 8.1	7.61

【0026】

【表3】

	c (nm)	a (nm)	c/a
実施例1	1.215	0.879	1.382
比較例1	1.219	0.880	1.386
比較例2	1.220	0.879	1.388
比較例3	1.209	0.882	1.371

【0027】（比較例1）重量％で、Nd：23.90%，Pr：6.60%，B：0.90%，C：0.03%，Co：2.00%，Ga：0.10%，Cu：0.10%及び残部：Feの主要成分組成を有する合金粗粉とした以外は実施例1と同様にして焼結磁石を作製した。組成分析結果を表1に、磁気特性及び密度の測定結果を表2に、格子定数比（c/a）の測定結果を表3に、X線回折パターンを図1に、熱減磁率を図2にそれぞれ示す。表2より比較例1の焼結磁石の(BH)<sub>max</sub>及びiHcは実施例1のものよりやや低く、又図2より熱減磁率が実施例1より劣ることがわかる。

【0028】（比較例2）重量％で、Nd：23.90%，Pr：6.60%，B：0.80%，C：0.03%，Co：2.00%，Ga：0.10%，Cu：0.10%及び残部：Feの主要成分組成の合金粗粉とした以外は実施例1と同様にして焼結磁石を作製した。組成分析結果を表1に、磁気特性及び密度の測定結果を表2に、格子定数比（c/a）の測定結果を表3にそれぞれ示す。

（比較例3）重量％で、Nd：23.90%，Pr：6.60%，B：0.45%，C：0.50%，Co：2.00%，Ga：0.10%，Cu：0.10%及び残部：Feの主要成分組成の合金粗粉とした以外は実施例1と同様にして焼結磁石を作製した。組成分析結果を表1に、磁気特性及び密度の測定結果を表2に、格子定数比（c/a）の測定結果を表3

にそれぞれ示す。比較例2、3の焼結磁石はいずれも保磁力が極めて低く、実用に耐えないものである。この理由として、比較例2、3のものはBが化学量論組成（約0.90重量％）よりも不足しているので主相及びR<sub>2</sub>リッチ相以外の第3相（R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相）が生成し、磁気特性が低下したことがわかった。これに対し、実施例1のものは化学量論組成よりもBが不足している分を溶解時点で添加したCが補い、R<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>(B, C)相を形成し、もって磁気特性の改善がなされたことがわかった。関連した検討から実施例1の磁石の高いiHcは異方性磁界Haの増加によることがわかった。

【0029】（実施例2）実施例1で作製した板厚約0.3mmのストリップキャスト合金を真空炉中に装入し、約6.7Pa（5×10<sup>-2</sup>Torr）の真空度で1000℃×2時間熱処理後室温まで冷却した。この熱処理済みの合金を用い、以降は実施例1と同様にして粗粉化、微粉砕、スラリー化、横磁場圧縮成形、脱油、焼結及び熱処理を行い、焼結磁石を作製した。室温（20℃）の磁気特性及び密度は下記の通りであり、実施例1に比べてiHc及び(BH)<sub>max</sub>が向上していた。

(BH)<sub>max</sub>：389kJ/m<sup>3</sup>（48.8MGOe）

Br：1.42T（14.2kG）

iHc：1.19MA/m（14.9kOe）

密度：7.59Mg/m<sup>3</sup>

【0030】（実施例3、4）ストリップキャスト合金の溶解主要成分組成を変えた以外は実施例1と同様にして、最終的に表4の組成の焼結磁石を作製し、室温（20℃）の磁気特性及び密度を測定した。結果を表5に示す。

【0031】

【表4】

	Nd (%)	Pr (%)	Dy (%)	B (%)	C (%)	Co (%)	Ga (%)	Cu (%)	Fe (%)	O (%)
実施例4	24.00	6.50	—	0.78	0.20	—	0.08	—	残部	0.13
実施例5	23.10	6.40	1.00	0.85	0.22	2.00	0.08	0.10	残部	0.14

【0032】

【表5】

	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> ) (MGOe)	Br (T) (kG)	iHc (MA/m) (kOe)	密度 (Mg/m <sup>3</sup> )
実施例4	388 48.8	1.42 14.2	1.18 14.8	7.59
実施例5	357 44.9	1.37 13.7	1.31 16.5	7.62

【0033】表4、5より実施例1対比でCo及びCuを含有しない実施例4の焼結磁石で実施例1と同等の室温の磁気特性が得られた。又Dyを含有する実施例5の焼結磁石で350.1kJ/m<sup>3</sup> (44MGOe) 超の(BH)<sub>max</sub>及び1.1MA/m (14kOe) 超のiHcが得られることがわかる。

【0034】

【発明の効果】以上記述の通り、本発明によれば、主要成分として所定量のCを含有した高C含有型であっても高い磁気特性を有するR-T-B-C系焼結磁石（但しRは希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe、又はFe及びCoである）及びその製造方法を提供することができる。又高C含有量のR-T-B系焼結磁石のス

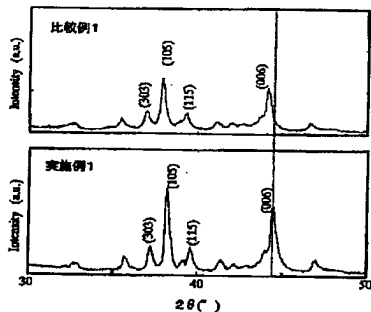
クラップを用いてリメルトしR-T-B-C系焼結磁石用原料合金をリサイクルするに際し、許容C含有量の上限が従来のR-T-B系焼結磁石よりも引き上げられる分リメルトにおけるスクラップ比率を増大できるというコストメリットも得られる。

【図面の簡単な説明】

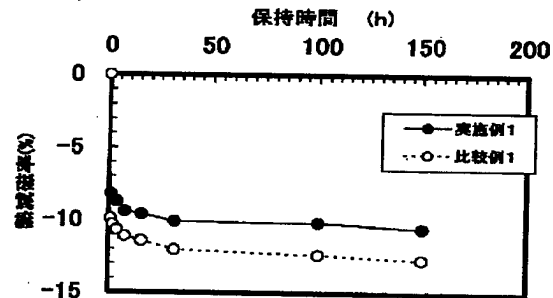
【図1】本発明の焼結磁石のX線回折パターンの一例を示す図であり、縦軸はX線回折強度（任意スケール）、横軸は回折角度である。

【図2】本発明の焼結磁石の熱減磁率の一例を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01F 1/053  
1/08  
41/02

識別記号

FI

H01F 1/08  
41/02  
1/04

テマコード(参考)

B  
G  
H